

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

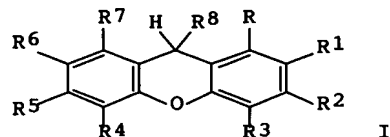
- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

L28 ANSWER 24 OF 46 CAPLUS COPYRIGHT 2000 ACS
 AN 1985:524491 CAPLUS
 DN 103:124491
 TI Heat stabilizers for thermoplastic polymers
 PA Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP--60084383	A2	19850513	1983JP-0191034	19831014
GI	JP--03008676	B4	19910206		



AB A heat stabilizer for a thermoplastic polymer for processing at .gtoreq.250.degree., is prepd. from a xanthene deriv. (I) (R - R7 = H, alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, alkoxy, acyloxy, hydroxy, halogen, amino, nitro; R8 = H, alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, hydroxy, halogen, carboxy, carbalkoxy). Thus, polypropylene [9003-07-0] (melt flow rate 1.4 g/10 min, ASTM D 1238 L) contg. 0.1 phr xanthene [92-83-1] and 0.1 phr Ca stearate was extruded at 280.degree. to form a pellet exhibiting melt flow rate 2.7 g/10 min, compared with 6.4 g/10 min, when Irganoy 1010 was used.

IT 9003-07-0
 (heat stabilizers for, xanthene derivs. as, for high-temp. processing)

IT 92-83-1 13333-91-0
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (heat stabilizers, for thermoplastics, for high-temp. processing)

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-84383

⑬ 公開 昭和60年(1985)5月13日

⑭ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

C 09 K 15/06
C 08 K 5/15
C 09 K 15/20

C A B

7003-4H
6681-4J
7003-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 有機化合物の安定化方法

⑯ 特 願 昭58-191034

⑰ 出 願 昭58(1983)10月14日

⑱ 発 明 者 河 本 圭 司
⑱ 発 明 者 山 中 徹
⑱ 発 明 者 石 徳 武
⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式
会社
⑳ 代 理 人 弁理士 山 口 和

広島県佐伯郡廿日市町阿品四丁目30番6号
大竹市御園1丁目2番6号
山口県玖珂郡和木町和木二丁目4番8号
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

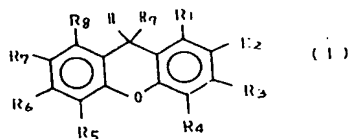
1. 発明の名称

有機化合物の安定化方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 有機化合物を 250℃以上の熱雰囲気下で晒すにあたり下記一般式 (1) で示される化合物を有機化合物に配合することを特徴とする有機化合物の安定化方法。

一般式、



工、とくに熱可塑性樹脂の溶融成形加工のように酸素の存在下で高い熱や大きな剪断応力を受けるような場合には、酸化反応が著しく促進されて樹脂の劣化が生じる。劣化した樹脂は着色していたりまたは機械的強度が低下していたりして、製品としての価値がなくなること多い。したがって合成樹脂の成形加工の際には酸化防止剤の併用が必要不可欠である。

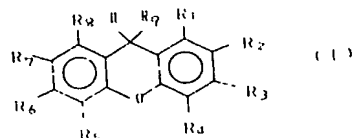
ところで合成樹脂などの有機化合物の成形や使用分野によつては、200℃を超える、時には300℃以上の温度領域で成形されたり使用されたりすることがある。このような極めて温度の高い領域では、従来から知られている酸化防止剤の多くは、それ自体が分解を起こして、十分な酸化反応抑制効果を示さないものが多い。このため低い温度領域から高い温度領域に亘り酸化反応の抑制効果を示す酸化防止剤が渴望されている。

本発明者らは、かかる現状に鑑み、広い温度範囲に亘り酸化防止効果を示す安定剤が得られないか鋭意研究を重ねた結果、従来増感剤として知ら

れている、すなわち合成樹脂に添加すると光分解性を付与する性質を有したキサンテン類が酸化防止効果を示すことを見出した。

すなわち本発明は有機化合物を250℃以上の熱雰囲気に晒すにあたり下記一般式(1)で示される化合物を有機化合物に配合することを特徴とする有機化合物の安定化方法である。

一般式、



(ここでR₁~R₁₀は、水素、置換されてもよいアルキル、シクロアルキル、アリールまたはアルアルキル、アルコキシ、アンシオキ、ヒドロキシ、ハロゲン、アミノ、ニトロであり、R₉は水素、置換されてもよいアルキル、シクロアルキル、アリールまたはアルアルキル、ヒドロキシ、ハロゲン、カルボキ

ル、カルボアルコキシである。)

本発明の一般式(1)で示される化合物は基本的にキサンテンまたはその誘導体であるが、本発明の目的である熱に対する酸化防止作用を有するためには9位に少なくとも1個の水素原子が付いていなくてはならない。ここで一般式(1)で示されるR₁~R₈が取りえる基としては、

(1)水素

(2)アルキル：好ましくは炭素原子数1~8のアルキルであつて、たとえばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、sec-ペンチル、tert-ペンチル、ヘキシル、オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチルなどであつて、これらの水素原子は他の原子または置換基と置換されていてもかまわない。

(3)シクロアルキル：好ましくは炭素原子数5~8のシクロアルキルであつて、たとえ

ばシクロペンチル、シクロヘキシル、α-メチルシクロヘキシル、シクロオクチルなどであつて、これらの水素原子は他の原子または置換基と置換されていてもかまわない。

(4)アリール：好ましくは炭素原子数7~20のアリールであつて、たとえばフェニル、o-トリル、m-トリル、p-トリル、2,3-キシリル、2,4-キシリル、2,5-キシリル、メンチル、ナフチル、アントリルなどであつて、これらの水素原子は他の原子または置換基と置換されていてもかまわない。

(5)アルアルキル：好ましくは炭素原子数7~20のアルアルキルであつて、たとえばベンジル、フェニルメチル、メチルベンジル、ナフチルメチルなどであつて、これらの水素原子数は他の原子または置換基と置換されていてもかまわない。

メチルフェニル)ペンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3,5'-ジ tert-アミルフェニル)ペンゾトリアゾールなどのペンゾトリアゾール類、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、2,4-ジ tert-ブチルフェニル 3,5-ジ tert-ブチル 4-ヒドロキシベンゾエ-1、ヘキサデシル-3,5-ジ tert-ブチル 4-ヒドロキシベンゾエ-1などのベンゾエ-1類、2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェニル)Ni塩、(2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェニル)-1)-n-ブチルアミンNi、(3,5-ジ tert-ブチル 4-ヒドロキシベンゾエ-1)ホスホン酸モノエチルエステルNi塩などのニッケル化合物類、 α -シアノ- β -メチル- β -(p-メトキシフェニル)アクリル酸メチルなどの置換アクリロニトリル類及びN'-2-エチルフェニル-N-2-エトキシ-5-tert-ブチルフェニルシユウ酸ジアミド、N'-2-エチルフェニル-N'-2-エトキシフェニルシユウ酸ジアミドなどのシユウ酸ジアニリド類、ビス(2,2,6,6-テトラメチル

ル-4-ピペリジン)セバシエート、ポリ(1,6-1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミド、1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル-1,4-(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン)イミド、ヘキサメチル-2-(4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジン)エタノールとコハク酸ジメチルとの縮合物などのヒンダードアミン化合物類が挙げられる。

本発明の安定化方法の好適な例としては、たとえば合成樹脂の成形加工分野への応用が挙げられる。たとえば熱可塑性樹脂と一般式(1)の化合物、必要に応じて光安定剤とをポリマシリンダー、タンブーシリンダー、ベンジエルクマリーなどで混合あるいは混合後押出機、ハニバリミキサー、本ロールなどで熔融混合するか溶化水素や芳香族溶媒に溶解してポリマ溶液に混合し、その後単軸押出機、二軸式押出機、本スクリー押出機、本スクリー押出機、同留型本スクリー押出機、コーダー、グラブレイター、ミクストルーダー、軸コニカルスクリー

ー押出機、造粒ねじ押出機、歯車型押出機、スクリーレス押出機などを用いて押出成形、射出成形、ブロー成形などを行う。

また本発明の方法の使用にあたっては、公知の種々の配合剤との併用を行つてもかまわない。このような配合剤としてはたとえばフェノール系または硫黄系酸化防止剤が例示できる。フェノール系酸化防止剤としては、たとえば2,6-ジ tert-ブチル-p-クレゾール、ステアリル(3,3-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)チオグリコレート、ステアリル- β -(4-ヒドロキシ-3,5-ジ tert-ブチルフェニル)プロピオネート、ジステアリル-3,5-ジ tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2,4,6-トリス(3,5'-ジ tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジルチオ)-1,3,5-トリアジン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルベンジル)マロネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ tert-ブチルフェニル)、2,2'-メチ

レンビス(6-(1-メチルシクロオキシル)p-クレゾール)、ビス(3,5-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)チオグリコレート)グリコールエステル、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、ビス(2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェニル)イソフタレート、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチル)ベンジリイソフタレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、テトラキス(メチレン-3-(3,5-ジ tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、1,3,5-トリス(3,5-ジ tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソフタレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル)イソフタレート、2-オクチルチ

4, 4, 6 ジ (4-ヒドロキシ-3, 5 ジ tert-ブチル) フェノキシ-1, 3, 5-トリアジン、4, 4'-イソビス (6-tert-ブチル-m-クレゾール) などのフェノール類及び4, 4'-ブチリデンビス (2-tert-ブチル-5-メチルフェノール) の炭酸エステル (例えば重合度 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 など) などの多価フェノール炭酸ポリエステル類が挙げられる。

縮合系抗酸化剤としてはたとえばジラウリル-ジメリスルホニウム、ジステアリルなどのジアルキルイオンジプロピオネート及びブチル、オクチル、ラウリル、ステアリルなどのアルキルオゾプロピオン酸の多価アルキル (例えばトリヒリン、トリメチロールエタン、トリメチロールクロタン、ペンタエリスリール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート) のエステル (例えばペンタエリスリールテトララウリルオゾプロピオネート) が挙げられる。

また別には含リン化合物を配合してよく、たとえばトリオクチルホスファイト、トリラウリル

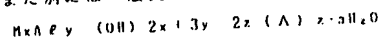
ホスファイト、トリラウリルホスファイト、オクチル-ジフェニルホスファイト、トリス (2, 4, 6-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス (p-トルキシル) ホスファイト、トリス (n-ブチルフェニル) ホスファイト、トリス (フェニルフェニル) ホスファイト、トリス (トリアジン) 1, 1, 3-トリ (2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロトリホスファイト、トリ (1, 3, 5-三混合アリール)-4, 4'-イソプロピリデン-ビス (フェニル) ホスファイト、トリ (1-トリル)-4, 4'-イソプロピリデン-ビス (フェニル) ホスファイト、トリ (3, 5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ホスファイト、トリ (1, 3, 5-三混合アリール)-4, 4'-イソプロピリデン-ビス (フェニル) ホスファイト、水素化-4, 4'-イソプロピリデン-ビス (フェニル) ホスファイト、ビス (4, 4'-イソプロピリデン-フェニル)-ビス (4, 4'-イソプロピリデン-3-フェニル)-6-tert-ブチルフェニル-1, 3, 5-トリアジン-9-イルジホスファイト、フェニル-4, 4'-

ソプロピリデンジフェノール、ペンタエリスリトールシホスファイト、ビス (2, 4-ジ tert-ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 6-ジ tert-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス (4, 4'-イソプロピリデンビス (2-tert-ブチルフェノール)) ホスファイト、フェニル-ジオクサシルホスファイト、ジ (フェニルフェニル) ペンタエリスリトールシホスファイト、トリス (1, 3-ジステアロイルオキシイソプロピル) ホスファイト、4, 4'-イソプロピリデンビス (2-tert-ブチルフェノール)-ジ (フェニルフェニル) ホスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファエナンスレン-10-オキサイド、テトラキス (2, 4-ジ tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ヒフェニレンジホスホナイトなどが挙げられる。

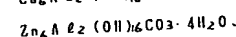
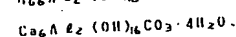
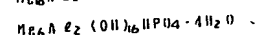
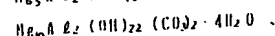
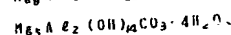
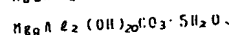
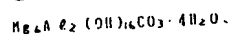
また6-ヒドロキシクロマン誘導体たとえば α 、 β 、 γ 、 δ の各糖トコフェロールやこれらの混合物、2-(4-メチル-ペンタ-3-エニル)-6-ヒドロキシクロマンの2, 5-ジメチル置換体、

2, 5, 8-トリメチル置換体、2, 5, 7, 8-テトラメチル置換体、2, 2, 7-トリメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2, 2, 5-トリメチル-7-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2, 7, 8-トリメチル-6-tert-ブチル-5-ヒドロキシクロマン、2, 2-ジメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなど。

また別には一般式



(ここでMはMg、CaまたはZn、Aは水酸基以外のアニオン、x、yおよびzは正数、aは0または正数をあらわす) で示される複化合物、たとえば



$$Zn_2A_2(OH)_4SO_4 \cdot 4H_2O$$

$$Hg_2A_2(OH)_4SO_4 \cdot 4H_2O$$

$$Mg_2A_2(OH)_4CO_3 \cdot 3H_2O$$
 などを配合してもよい。

成形加工性改善のため滑剤を配合してもよく、たとえばパラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの脂肪族炭化水素類、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ヘパレン酸などの高級脂肪酸類またはこれらの金属塩類、すなわちリチウム塩、カルシウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カリウム塩など、パルミチルアルコール、セチルアルコール、ステアarylアルコールなどの脂肪族アルコール類、カプリン酸アミド、カプリル酸アミド、カプリン酸アミド、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミドなどの脂肪族アミド類、脂肪酸とアルコールとのエステル類、フルオロアルキルカルボン酸またはその金属塩、フルオロアルキルカルボン酸金属塩などのフッ素化合物類が挙げられる。

その他必要に応じて、造核剤、帯電防止剤、可塑剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、難燃剤、無機または有機の充填剤、顔料、染料などを適当配合される化合物も併用することからできる。

以下、実施例により本発明の内容を説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではなく、その目的を阻害されない限り、如何なる態様も取り得る。

実施例1～4および比較例1～2

スリッパローシート（以下MFRと略称する）
 1.4g 10min (ASTM D 1238, E) 温度
 0.912g 10min (ASTM D 1505) のポリプロピレン 100重量部に第1表に示す化合物を配合し、ジメチルメタリールで混合した後、20mmφの押出機を用いて280℃で造粒した。製得したローシートのMFR (ASTM D 1238, E) は1.35g/10min以下（以下135℃、5分間）を測定し、結果を第1表に示した。尚ポリプロピレンには、同時にクロール補促剤としてスチレン酸カルシウムを

0.1重量部配合した。

第 1 表

例	化 合 物 名	添加部	M F R (g/10min)	(η) (dl/g)
実施例1	キサンテン	0.1	2.7	2.50
" 2	3,6 ジメチルキサンテン	0.1	2.8	2.49
" 3	9 フェニルキサンテン	0.1	4.1	2.25
" 4	9 カルボキシルキサンテン	0.1	4.2	2.25
比較例1	Irganox 1010 1)	0.1	6.4	2.05
" 2	BHT 2)	0.1	4.5	2.23

- 1) Irganox 1010: テトラキス(メチレン) 3,3',5,5'-ジtert-ブチル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル
 2) BHT: 3,5-ジ tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル

実施例5～7および比較例3～4

MFR 0.5g/10min (ASTM D 1238, 260℃, 5 kg)、密度0.835g/cm³ (ASTM D 1505) のポリ4-メチルペンテン-1 100重量部に、第2表に示す化合物を配合し、ヘンシェルミキサーで混合したのち、20mmφ押出機にて340℃の温度で造粒した。製造したペレットのMFR (ASTM D 1238, 260℃, 5 kg) と(η) (135℃、デカリン)を第2表に示す。尚ポリ4-メチルペンテン-1には同時にハロゲン捕捉剤としてステアリン酸亜鉛を0.03重量部配合してある。

第 2 表

例	化 合 物 名	添加部	M F R (g/10min)	(η) (dl/g)
実施例5	キサンテン	0.25	27	2.06
" 6	3,6 ジメチルキサンテン	0.25	25	2.10
" 7	キサンテン/EPQ	0.05/0.05	20	2.25
比較例3	Irganox 1010	0.25	75	1.56
" 4	Irganox 1010/EPQ 3)	0.05/0.05	70	1.65

3) EPQ: テトラキス(2,4,6-tert-ブチル-3,5-ジヒドロキシフェニル) 4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル

実施例 8

実施例 1 と同じポリプロピレン 100 重量部に
 キサントンを 0.05 重量部、併用する耐熱安定剤と
 して Irganox 1010 および B 11 1 を 0.1 重量部ずつ、
 および光安定剤としてサニール S 770 (ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート) を 0.05 重量部配合し、実施例 1 と同様に造粒した。得られたペレットの MFR は
 3.1g/10min. (25℃) 2.35g/10min. であり、次いで得られたペレットより 200ヤードプレス成形により厚さ 0.5mm のプレスシートを作成し、該シートから長さ 5cm のダンベル試験片を抜き、
 ASTM D 1499 に準じて耐候性試験を行った。測定条件(ブラックパネル温度 63±3℃、水噴霧(12分間) 1回/1時間)であり、評価は試験前後における引張破断点伸び残率で行った。その結果、100 時間照射後で 92%、300 時間照射後で 85%、400 時間照射後で 65% であった。

実施例 9 および比較例 5

ポリカーボネート(帝人ポニーイト)を粗粉末に粉碎後、120℃で 24 時間で真空乾燥した。乾燥後のポリカーボネート粉末 100 重量部にキサントンを 0.1 重量部配合し、20mmφ押出機にて 340℃で造粒した。得られたペレットは灰色と着色していないかった。

キサントンの代わりに Irganox 100 (4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジン)を 0.1 重量部配合したものは黄色に着色していた。

出願人 昭和油化学工業株式会社
 代理人 山 田 恒 和